研究

WC-TiC-TaC-TiN-Co 合金の性質*

小堀 景一**, 植木 光生**
府川 敦**, 鈴木 寿***

Keiichi Kobori, Mitsuo Ueki, Atsushi Fukawa and Hisashi Suzuki: Some Properties of WC-TiC-TaC-TiN-Co Alloy.

Mechanical properties, cutting performance, etc., of WC- β (WC/TiC=70/30)-TaC-TiN-Co alloy (cobalt contents, 8~8.5%) sintered in vacuum and nitrogen ($p_{N_2}=2.7$ kPa) were studied as a function of TiN/(TaC+TiN) ratios (named TiN ratios).

The grain size of β_i (WC-TiC-TaC-TiN solid solution) decreased with increasing TiN ratios and it naturally more decreased in sintering in N_2 , without change in the grain size of WC. The transverse-rupture strength, in particular, of HIP-treated alloy sharply increased with TiN ratios of more than 0.2. It was found that the resistance to oxidation of alloys was markedly improved with increasing TiN ratios.

The results of cutting tests showed that the fracturing and flank wear resistances were scarcely affected by TiN ratios, but the cutting performance of the alloy sintered in vacuum was always superior to that of the alloy sintered in N_2 .

(Received November 17, 1986)

I 緒 言

WC- β -Co 合金 (β : WC-TiC の70/30固溶体) に窒素(N)を添加すると、その添加効果は TaC 添加の場合と類似している¹⁾ので、WC-TiC-TaC-Co 合金(WC- β_i -Co 合金, β_i は WC-TiC-TaC 固溶体)への N(TiN)の添加は、Taの節約を可能にすると思われる。しかし、WC- β_i -Co 合金中の TaC をどの程度まで TiN で置換できるかについての定量的な結果はまだ知られていない。故に、本研究では WC- β -Co 合金に TaC を添加して所定組成の WC- β_i -Co 合金を焼結する時、添加 TaC を種々量の TiN で置換えし、合金特性を TiN/(TaC+TiN)比との関係で詳細に検討することにした。

II 試料および実験方法

原料粉末としては、市販の WC, β (WC/TiC=70/30), TaC, TiN および Co 粉末(平均粒度はそれぞれ, 3.0, 1.5, 1.0, 1.5および1.4 μ m)を用い、湿式ボールミル、乾燥(潤滑剤としてはパラフィンを添加)、成形後、真空中(6.7 Pa)および窒素気流中($p_{N_2}=2.7$ kPa)で1653K $\times$ 3.6 ks の焼結を行い、TiN/(TaC+TiN)の体積比(以下 TiN 比と略記)を異にする WC- β -TaC-TiN-Co 合金、すなわち WC- β_i -Co 合金を作製した(Nを固溶した場合も便宜上 β_i とする)。ここで各合金の β_i および Co

の体積率はそれぞれ44.0, 11.4%(β のそれは35.4%)一定とし、試料の合金組成は WC- β_i {(26.7~28.3)mass% β -(1.2~2.6)mass% TaC-(0~3.8)mass% TiN}-(8.0~8.5)mass% Co とした。合金炭素量は中炭素とした。一部の試料に対しては、焼結後150 MPa の Ar 中1623K $\times$ 3.6 ks の HIP 処理を行った。

各試料について光顕または SEM による組織観察を行った後、室温抗折力(σ_m , JIS による)を求め、次に抗折破面上に生じる欠損(破壊の起源)を観察し、その寸法(2a)を求めた。また室温硬さ(H_V)、耐酸化性試験(大気中, 1173K)なども行った。最終的に切削試験を行い、耐摩耗性、耐欠損性などを TiN 比の関数で検討した。

III 実験結果

はじめに、 β -10% TaC-20% Co および β -4% TiN-20% Co 合金(合金中の TaC と TiN の体積率は相等しく、6.7%)を真空中で焼結し、焼結中の TaC, TiN の挙動を調べた。えられた光顕組織は Photo. 1 に示す通りであり、TaC は勿論のこと TiN 粒子も組織中には見られ

* 昭和61年11月本協会秋季大会にて発表、昭和61年11月17日受理。

** 東芝タンガロイ(株)合金部、〒235 横浜市磯子区新杉田町8番地。

*** 千葉工業大学工学部金属工学科、〒275 習志野市津田沼2-17-1。

Photo. 1 Microstructures of β -10%TaC-20%Co and β -4%TiN-20%Co alloys, showing that TaC or TiN particle disappears after sintering.

ず, β 粒子の表面部に固溶することが確かめられた。

Photo. 2 には, TiN 比を変化させた各合金を真空および N_2 中で焼結 (NS 合金) した時の SEM 組織を示した。各合金とも WC 相 (白色相) の平均粒度は変わらないが, TiN 比が大になるほど, また同一 TiN 比では N_2 中焼結合金の方が β_i 相 (灰色相) は微粒になる。各合金中の窒素量を分析した結果を Table 1 に示す。TiN 比が大になる程, また同一 TiN 比では N_2 中焼結合金の方が焼結後の N 量が多くなる。すなわちこのような合金において β_i の粒成長が抑制され, β_i が微粒になること

Table 1 Nitrogen contents of alloys (mass%).

TiN TaC+TiN (vol.)	before sintering	after sintering	
		in vacuum sintering	in nitrogen sintering
0.2	0.19	0.16	0.39
0.5	0.51	0.41	0.51
0.8	0.81	0.69	0.81

Photo. 2 An example of microstructures of WC-(β -TaC-TiN)-Co alloys affected by sintering atmospheres and TiN/(TaC+TiN) volume ratios. Volume fractions of (β -TaC-TiN) and Co are kept at 44.0% and 11.4%, respectively. TiN/(TaC+TiN) ratios, indicated.

が分かる。

Fig. 1 には, NS 合金と HIP 処理合金 (HIP 合金) とについて, 平均抗折力 ($\bar{\sigma}_m$) と破壊の起源の平均寸法 ($2a$) に及ぼす TiN 比の影響を示す。NS 合金では, 真空焼結合金も N_2 中焼結合金も同様な傾向を示し, TiN 比が0.5程度までは $\bar{\sigma}_m$ は上昇するが, それ以上では低下する。 $2a$ は $\bar{\sigma}_m$ の傾向とはほぼ対応し, TiN 比が0.5程度までは小さくなり, それ以上ではやや大きくなる。ここで破壊の起源はすべてポアであった。他方, HIP 合金の $\bar{\sigma}_m$ は TiN 添加により著しく上昇するが, TiN 比が0.2以上ではあまり変化しない。そして真空焼結合金より N_2 中焼結合金の方が $\bar{\sigma}_m$ は優れる。 $2a$ は $\bar{\sigma}_m$ に対応する変化を示し, この場合の破壊の起源は β_i

Fig. 1 Effects of sintering atmospheres and TiN/(TaC+TiN) ratios on T.R.S. and size of defects as fracture sources. N.S., normally; HIF, HIP-treated.

Fig. 2 Resistance to oxidation of vacuum sintered alloys as a function of $\text{TiN}/(\text{TaC}+\text{TiN})$ ratios. Tested in air at 1173 K.

の凝集体または粗粒 β_1 であった。NS 合金の H_V (荷重: 490N) は TiN 比が変化しても、焼結雰囲気の変化してもほとんど変わらず、1500~1550 の範囲にあった。

Fig. 2 には真空焼結の NS 合金を用いて、耐酸化性試験を行った結果を示す。酸化増量は TiN 比の増加と共に著しく減少する (耐酸化性が向上)。 N_2 中焼結合金の耐酸化性は Fig. 2 の結果よりもさらに優れた。この現象はよく知られている²⁾ように、TaC よりも TiN の方

Fig. 3 Wear resistance of alloys as functions of sintering atmospheres and $\text{TiN}/(\text{TaC}+\text{TiN})$ ratios. Work: S48C (H_B27), Specimens: SNGN432 $V=2.08$ m/s (125 m/min), $d=1.5$ mm, $f=0.30$ mm/rev, $T=0.3$ ks

Fig. 4 Wear resistance of alloys.

Work: SNCM439 (H_B278), Specimens: SPGN422 $V=2.5$ m/s (150 m/min), $d=1.5$ mm, $f=0.35$ mm/rev, $T=0.12$ ks

が合金の耐酸化性向上に有効なことを示している。

次に切削試験の結果について述べる。試験にはすべて NS 合金を用いた。Fig. 3 には、被削材として S48C を用いた時の連続切削による耐摩耗性試験の結果を示す。逃げ面摩耗幅 (V_B) もクレータ深さ (K_T) も、TiN 比が変化しても同一焼結雰囲気下では、ほとんど変わらないが、真空焼結合金は N_2 中焼結合金に比べて、 V_B も K_T も著しく優れることが分かる。Fig. 4 には被削材として S48C より高硬度の SNCM 439 を用い、切削速度、送り

Fig. 5 Results of intermittent cutting tests.

Work: SCM440 (H_B273), Specimens: SNGN432 $V=2.42$ m/s (145 m/min), $d=2.0$ mm, $f=0.230$ mm/tooth

:d) 試験結果を示す。同一焼結雰囲気下では、 V_B , K_T 共に TiN 比の増加と共にわずかに大きくなるが、真空焼結合金はこの場合も N_2 中焼結合金よりも優秀なことが分かる。

耐欠損性試験の結果を Fig. 5 に示した。図には切削速度、送りなどの切削条件を一定として、SCM440 のブロック材を断続切削（フライス切削）した時の、欠損するまでの切削総長を掲げたが、これによると耐欠損性は、TiN 比が変化してもほとんど変わらない。しかし耐摩耗性試験結果の場合と同様に、真空焼結合金の方が N_2 中焼結合金に比べて著しく優れることが明らかである。

IV 考 察

本研究では、WC- β_1 (β -TaC-TiN)-Co 合金の諸性質に及ぼす TiN/(TaC+TiN) 体積比 (TiN 比という) の影響を、真空焼結合金と N_2 中焼結合金とについて検討したが、TiN 比を約0.2以上とすると、焼結雰囲気によらず HIP 合金の σ_m は著しく上昇し、耐酸化性は TiN 比が増加する程向上した；また切削試験における耐摩耗性 (V_B , K_T) は、被削材が S48C の場合も SNCM 439 の場合も、TiN 比の変化によっては大幅に変わらないが、真空焼結合金は N_2 中焼結合金よりも、耐摩耗性が全体に著しく優れ、この傾向は耐欠損性についても同様であったことなどが、得られた主な結果である。

そこで以下主としてこれらの結果について考察を加える。まず N 添加による HIP 合金の抗折力の上昇については、N 添加によって、また N_2 中焼結によって β_1 が微粒化した (Photo. 2) ために、 β_1 の凝集体や粗粒 β_1 の寸法が減少し、したがって欠陥寸法も減少した (Fig. 1) ことが、その原因と思われた。しかし、ここで TiN 比が0.2以上で HIP 合金の強度がほぼ一定 (欠陥寸法も同様) となった理由はよく分らなかった。TiN 比の増加と共に、耐酸化性が上昇したことについては既にふ

Fig. 6 Relation between V_B and the amount of nose deformation. Numerals in the figure show TiN/(TaC+TiN) ratios. Refer to Fig. 4 and Photo. 3.

れている通りであるが、その理由については過去の文献²⁾にゆずりたい。

次に切削試験の結果を考える。まず耐摩耗性が TiN 比が変化してもほとんど変わらなかったのは、合金の硬さ (H_v) が1500~1550と TiN 比によってほとんど変わらなかったためであろう。しかし、耐摩耗性は焼結雰囲気によって著しく変化した。そして真空焼結合金のそれは、 N_2 中焼結合金の場合に比べて極めて優秀であった。そこでこの理由を調べるために、SNCM 439 切削の場合の刃先損傷状態を観察し、Photo. 3 をえた。さらにこの場合の V_B と刃先の塑性変形量との関係を求め、Fig. 6 をえた。すなわち N_2 中焼結合金の方が刃先の変形量が多くなり、したがって V_B が大きくなったことが分かった。したがって刃先の変形量が大きくなったのは、既に述べているように、同一 TiN 比の下で N_2 中焼結合金の方が β_1 がより微粒になった (Photo. 2) ためと思われる。しかし Fig. 6 から分かるように、焼結雰囲気の差に基づく変形量の差が著しく大きく、これは β_1 の粒度

Photo. 3 Tool failure after cutting. Refer to Fig. 4.

差からは説明できない。故に上記の現象に対しては、粒度以外の他要因が入っていると思われたが、その詳細はここでは分からなかった。一方耐欠損性の結果（フライス切削）も焼結雰囲気によって著しく影響された (Fig.5)。そしてこの結果によると、N₂ 中焼結合金は真空焼結合金に比べて刃先の低温強度がより低下していなければならないことになる。しかし Fig.1 の結果 (NS 合金) を見る限り、このことは認められず、耐欠損性の結果と σ_m の結果とは対応しない。故に上記の理由は、N₂ 中焼結合金の方が N 量が多い (Table 1) ことにより、例えば試験中に N 原子が移動し、硬質相と結合相との界面強度をより低下させるような現象を生じることによるのではないかと考えられた。この詳細は今後検討する予定であるが、N₂ 中焼結合金は真空焼結合金に比べて耐欠損性が劣化することだけは確かである³⁾。

V 結 論

WC- β_1 (β -TaC-TiN)-Co 合金の諸性質に及ぼす TiN/(TaC+TiN) 体積比 (TiN 比と略す) の影響を、真空焼結合金と N₂ 中焼結 ($p_{N_2}=2.7$ kPa) 合金とについて調べ、以下の諸結果をえた。

(1)合金の抗折力 ($\overline{\sigma_m}$) は、TiN 比約 0.5 までは焼結雰囲

気によってほとんど変わらず、TiN 比と共に上昇の傾向を示した。HIP 処理を行うと、TiN 比 0.2 以上で強度上昇が著しくなり、真空焼結合金よりも N₂ 中焼結合金の方が優れた。

(2)耐酸化性は TiN 比の増加と共に上昇した。

(3)切削試験の結果は、焼結雰囲気を一定とすると、耐摩耗性も耐欠損性も TiN 比によってほとんど影響されなかったが、真空焼結合金のこれらの各性質は N₂ 中焼結合金に比べて著しく優れることが分かった。

(4)N₂中焼結合金は、他に比べて刃先の変形量が多くなるために耐摩耗性が劣化することが分かったが、N₂中焼結合金における刃先変形量増加の機構と、耐欠損性低下の機構については、検討の余地がある。

(5)以上により、WC- β_1 -Co 合金中の TaC を TiN で置換することには一長一短があり、TaC をどの程度まで TiN で置換できるかは、合金のどの特性に注目するかに依存すると考えられた。

文 献

- 1) 鈴木, 谷口, 林: 粉体および粉末冶金, **29** (1982), 25.
- 2) 鈴木, 林, 谷口: 粉体および粉末冶金, **29** (1982), 256.
- 3) Taniguchi, Sasaki, Ueki and Kobori: R & HM, **5** (1986), 171.

会 告

材料シンポジウム

材料の新しい機能性に挑む (1): 機能性材料の成功例に学ぶ一現状と問題点

主 催: 日本材料学会関西支部

協 賛: 粉体粉末冶金協会他

日 時: 昭和62年 7 月 31 日 (金) 13:00~17:00

会 場: 建設交流館 6 階会議室603

〒550 大阪市西区立売堀2-1-2

Tel 06(543)2551 (代)

(地下鉄四ツ橋線 本町駅下車 徒歩 5 分)

プログラム: 13:00~16:00 話題提供

1. 機能性鋼材の開発 (制振鋼板の開発)

神戸製鋼所 鋼板開発部 郡田 和彦
サンドイッチ型の制振鋼板の社会的ニーズから製品の開発状況, 基礎特性および製造技術を概説し, 使用例について紹介する。

2. 建物用結晶化ガラス

日本電気硝子建材事業部 戸谷 文隆
建物用結晶化ガラスの種類とその要求される特性,

製造, 施工法および今後の課題について述べる。

3. ハイバリヤー多層容器の開発

東洋製缶グループ総合研究所 山田 宗機
ハイバリヤー (ガス遮断性) 多層容器の技術開発経緯と使用例について紹介し, 今後の課題について述べる。

定 員: 80名

参 加 費: 日本材料学会会員 1,000円

協賛団体会員 1,000円

非 会 員 5,000円

申込締切: 昭和62年 7 月 24 日 (金)

申込方法: 参加申込書に明記の上, 参加費を添えてお申し込み下さい。

申 込 先: 〒606 京都市左京区吉田泉殿町1-101

日本材料学会関西支部

Tel 075(761)5324

(ご注意)

1. 参加者には参加証をお送りしますからご持参下さい。
2. 講師その他にやむを得ない事情が起きた場合, プログラムに一部変更があるかもしれませんから, あらかじめご了承下さい。
3. 参加費の払戻しはいたしません。